

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 464 371 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.10.2004 Patentblatt 2004/41

(51) Int Cl.7: **B01D 19/04**, C10M 171/00,
C10M 173/00

(21) Anmeldenummer: **04006774.6**

(22) Anmeldetag: **20.03.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(30) Priorität: **03.04.2003 DE 10315158**

(71) Anmelder: **Goldschmidt AG
45127 Essen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Böcker, Markus
45359 Essen (DE)**
• **Gippert, Michael
45138 Essen (DE)**
• **Sucker, Roland
59368 Werne (DE)**

(54) **Verbesserte wässrige Entschäumerformulierungen**

(57) Die Erfindung betrifft wässrige Entschäumere-
mulsionen, enthaltend mindestens einen entschäumen-
den Wirkstoff und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zu-
satzstoffe, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie

zur Verbesserung der entschäumenden Wirkung Orga-
nopolysiloxanverbindungen mit einer Viskosität von ≥ 1
· 10⁶ mPas als wässrige Emulsion enthalten.

EP 1 464 371 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft verbesserte wässrige Entschäumerformulierungen enthaltend mindestens eine entschäumend wirkende Verbindung und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe die zur Verbesserung der entschäumenden Wirkung und zur Erhöhung der Stabilität bei Lagerung und Anwendung wässrige Emulsionen von hochviskosen, hochmolekularen Organopolysiloxanverbindungen enthalten.

[0002] In vielen technischen Prozessen werden grenzflächenaktive Substanzen zur Erzielung bestimmter Effekte gezielt eingesetzt.

[0003] So benötigen wässrige Kühlschmierstoffe eine Reihe von Hilfsstoffen, wie z. B. Emulgatoren zur Emulgierung der wasserunlöslichen Mineralöle und/oder auch Additive wie Korrosionsinhibitoren.

[0004] Ebenso benötigen wässrige Beschichtungs- und Anstrichstoffe sowie wässrige Reinigungsmittelformulierungen eine Reihe von Hilfsstoffen, wie z. B. Emulgatoren zur Emulgierung der wasserunlöslichen Wirkstoffe oder auch Additive zur besseren Substratbenetzung und Feststoffdispersion.

[0005] Als unerwünschte Begleiterscheinung bewirken diese oberflächenaktiven Substanzen aber, dass die bei der Herstellung oder bei der Applikation eingebrachte Luft in Form von Schaum stabilisiert wird.

[0006] Aber auch bei vielen anderen technischen Prozessen, besonders solchen, die Substanzen biologischen Ursprungs verarbeiten z. B. Eiweißstoffe, Saponine in der Zuckerindustrie oder beim Holzaufschluss zur Gewinnung von Cellulose in der Papierindustrie tritt Schaum als störende Nebenerscheinung auf.

[0007] Hier ist es notwendig Schaumverhütungsmittel oder Entschäumer zuzusetzen, da unter Umständen das Schäumen den ganzen Prozess sehr erschweren oder ganz in Frage stellen kann.

[0008] Als Entschäumerwirkstoffe kommen Öle verschiedenster Art in Frage, wie Organopolysiloxane, z.B. in Form von Siliconölen oder Polyoxyalkylen-Polysiloxan-Blockmischpolymerisaten, Polyether, pflanzliche oder tierische Öle, Paraffine oder Mineralöle. Dabei können in den Ölen feinteilige Feststoffe enthalten sein, welche die entschäumende Wirkung noch verstärken. Beispiel eines solchen geeigneten feinteiligen Feststoffes ist hochdisperse, pyrolytisch oder nasschemisch gewonnene Kieselsäure, die als Aerosil oder Sipernat im Handel erhältlich ist und durch Behandlung mit Organosiliciumverbindungen hydrophobiert sein kann. Weitere geeignete Feststoffe sind Metallseifen wie Magnesium-, Aluminium- und Calciumseifen sowie Polyethylen- und Amidwachse.

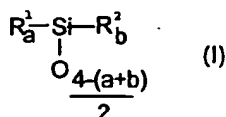
[0009] Diese aus dem Stand der Technik bekannten Entschäumerformulierungen sind in mehr oder weniger ausgeprägtem Umfang geeignet, die Schaumbildung in den unterschiedlichsten industriellen Prozessen und Produkten zu verhindern oder bereits gebildeten Schaum zu zerstören. Es hat sich jedoch gezeigt, dass ihre entschäumende Anfangswirkung, insbesondere aber die Langzeitwirkung in mechanisch hoch beanspruchten Anwendungen wie beispielsweise Kühlschmiermitteln, nicht immer den gestiegenen technischen Anforderungen entspricht und daher verbesserungsbedürftig ist.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, geeignete Entschäumerformulierungen aufzufinden, welche verbesserte entschäumende Wirkung zeigen und diesen Effekt auch bei Lagerung in beispielsweise Kühlschmierstoffkonzentraten über längere Zeit beibehalten.

[0011] Diese der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch die Mitverwendung wässriger Emulsionen hochviskoser, hochmolekularer Organopolysiloxanverbindungen in wässriger Entschäumeremulsion, enthaltend mindestens einen entschäumenden Wirkstoff.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wässrige Entschäumeremulsionen, enthaltend mindestens einen entschäumenden Wirkstoff und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, die zur Verbesserung der entschäumenden Wirkung Organopolysiloxanverbindungen mit einer Viskosität von $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas, vorzugsweise $\geq 2 \cdot 10^6$ mPas als wässrige O/W-Emulsion enthalten.

[0013] Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Organopolysiloxanverbindungen sind prinzipiell bekannt und lassen sich durch die allgemeine Formel (I)



wiedergeben, worin

R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methylrest ist,

R^2 die Bedeutung von R^3 , R^4 , R^5 hat, wobei

R^3 im Molekül gleich oder verschieden gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebe-

EP 1 464 371 A1

nenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen sein können,
 R⁴ einer der Reste -(CH₂)_c-(AO)_d-R⁷ mit

A Ethylen-, Propylen-, i-Propylen-, Butylen-, Styrolrest und

c 2 oder 3;

d 1 bis 100;

R⁷ H oder R³ sein kann, mit der Maßgabe, dass R⁴ nicht mehr als 10 % der Reste R² darstellt,

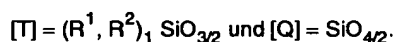
R⁵ einer der Reste R¹, -OH, -OC₁₋₄, Arylrest, Styrolrest sein kann,

a einen beliebigen Wert von 1 bis ca. 2, vorzugsweise 1,5 bis 2, insbesondere 1,9 bis 2,

b einen beliebigen Wert von 0 bis 1 annehmen kann, mit der Maßgabe, dass die Viskosität der Verbindungen $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas beträgt.

[0014] Es ist dem Fachmann geläufig, dass die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im Wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen.

[0015] In Anlehnung an die Systematik organischer Polymere kann man nach Noll die folgenden Gruppen unterscheiden: mono-, di-, tri- oder tetrafunktionell, wofür sich die symbolischen Schreibweisen M, D, T und Q eingeführt haben:



[0016] Erfindungsgemäß können die Bautypen M, D, T und Q mitverwendet werden in Form von

(a) linearen Polysiloxanen [MD_nM];

(b) schwach verzweigten bis kammartigen Polysiloxanen, die als verzweigende Bausteine trifunktionelle Siloxan-Einheiten [M_nD_mT₁] enthalten.

(c) vorzugsweise jedoch die vernetzten, gummielastischen oder elastomeren Polymeren, in denen die Moleküle mit Hilfe von T-Einheiten zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft vorliegen, sowie

(d) sogenannte MQ-Harze.

[0017] Diese Verbindungen können außerdem Silicium-funktionelle und/oder organofunktionelle Gruppen enthalten. Sie können je nach Kettenlänge, Verzweigungsgrad und Substituenten hochviskos, d.h. mit Viskositäten $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas, oder bei Raumtemperatur fest sein.

[0018] Erfindungsgemäß bevorzugt mitverwendet werden die vernetzten, gummielastischen oder elastomeren Polymeren (c) in denen R³ Alkylreste mit 5 bis 20 C-Atomen sind und in denen gegebenenfalls bis zu 5 % der R³-Alkylreste durch OH-Gruppen ersetzt sind.

[0019] Die erfindungsgemäß mitverwendeten Verbindungen und ihre Herstellung gehören zum bekannten Stand der Technik und werden in ihren niedrigviskosen Varianten für eine Vielzahl technischer Anwendungen eingesetzt wie beispielsweise als Emulgatoren in Farben und Lacken, als Wirkstoff und/oder Emulgator in kosmetischen Haut- und Haarpflegemitteln, in abhäsive Beschichtungen, als Entschäumer (vergleiche "Chemie und Technologie der Silicone", Walter Noll, Verlag Chemie, 1960).

[0020] Die erfindungsgemäß mitverwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in Form ihrer wässrigen Emulsionen, in denen die mittlere Teilchengröße der diskontinuierlichen Phase im Bereich zwischen 0,1 bis ca. 10 µm, vorzugsweise ≤ 5 µm, insbesondere ≤ 3 µm ist, den handelsüblichen Entschäumerformulierungen zugesetzt. Emulsionen mit möglichst hohen Anteilen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) d.h. mit Gehalten um 50 Gew.-% sind bevorzugt, da sie die Endformulierungen nicht über Gebühr weiter verdünnen. Falls gewünscht oder erforderlich, können jedoch auch Emulsionen mit geringeren Wirkstoffanteilen hergestellt werden.

[0021] Die Herstellung dieser Emulsionen kann gemäß den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise beschrieben in der EP-A-0 771 629, EP-A-0 579 458, EP-A-0 463 431, US-A-4,814,376, US-A-5,302,658 oder den dort genannten weiteren Literaturstellen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Verfahren, die Teilchen im Bereich von ca. 0,1 bis 10 µm ermöglichen.

[0022] Die Verbesserung der entschäumenden Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten wässrigen Emulsionen der Organopolysiloxanverbindungen in handelsüblichen Entschäumeremulsionen, enthaltend mindestens einen ent-

EP 1 464 371 A1

schäumenden Wirkstoff und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, ist um so überraschender, als diese Emulsionen allein keinerlei entschäumende Wirkung aufweisen (vergl. Tabelle Emulsion 1 bis 3 zu KSS-Konzentrat ohne Zusatz).

[0023] Sie können in allen technischen Verfahren wo Schaum als störende Nebenerscheinung auftritt und in denen wässrige Entschäumerformulierungen verwendet werden, insbesondere in stark schäumenden Aufbereitungsverfahren in denen Substanzen biologischen Ursprungs verarbeitet werden z. B. Eiweißstoffe, Saponine, in der Zuckerindustrie oder beim Holzaufschluss zur Gewinnung von Cellulose. in der Papierindustrie, aber auch bei der Kunststoffdispersionsherstellung und -verarbeitung und in tensidreichen Formulierungen wie z.B. in der Textilindustrie, der Druckfarbenindustrie und in der Metallbearbeitung als beispielsweise Kühlschmierstoffe (KSS).

Beispiele:

Emulsion 1:

[0024] 50 %ige O/W-Emulsion eines vernetzten Siloxanes der allgemeinen Formel (I), worin R¹ ein Methylrest und R² ein C₁₆-Kohlenwasserstoffrest, a = 1,98 und b = 0,01 ist, eine Viskosität von > 2 · 10⁶ mPas aufweist und welches in einer mittleren Teilchengrößenverteilung von 0,2 µm vorliegt.

Emulsion 2:

[0025] 50 %ige O/W-Emulsion eines Siliconöles, welches eine Viskosität von 3 · 10⁶ mPas aufweist und in einer mittleren Teilchengrößenverteilung von 0,5 µm vorliegt.

Emulsion 3:

[0026] 50 %ige O/W-Emulsion eines vernetzten Siloxanes der allgemeinen Formel (I), worin R¹ ein Methylrest und R² ein C₈-Kohlenwasserstoffrest, a = 1,95 und b = 0,03 ist, eine Viskosität von > 2 · 10⁶ mPas aufweist und welches in einer mittleren Teilchengrößenverteilung von 1,5 µm vorliegt.

Entschäumer 1:

[0027] Handelsübliches Antischaummittelkonzentrat auf Basis eines organomodifizierten Siloxanes, welches hydrophobe organische Feststoffe enthält und gemäß Beispiel 8 der DE-C-199 17 186 hergestellt wurde.

Entschäumer 2:

[0028] Handelsübliche Antischaummittelemulsion, hergestellt gemäß Beispiel 5 der EP-B-0 658 361.

Entschäumer 3:

[0029] Tego® Antifoam KS 95 (Handelsübliches Antischaummittelkonzentrat auf Basis von Pflanzenölen).

Beispiele 1 bis 9:

[0030] Es wurden jeweils 2 Teile des Entschäumers mit 1 Teil der Emulsion gemäß nachstehender Matrix vermischt.

	Entschäumer 1	Entschäumer 2	Entschäumer 3
Emulsion 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Emulsion 2	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Emulsion 3	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9

Prüfung der entschäumenden Wirkung:

[0031] 50 g Kühlschmierstoffkonzentrat (A bis C) werden mit 0,025 g der zu prüfenden Mischung versetzt. Dieses Konzentrat wird 5 Minuten lang miteinander verrührt. In einem 100 ml Schüttelzylinder wird nun eine anwendungsfertige Kühlschmierstoffemulsion, durch Verdünnung von 3 g des vorher hergestellten Konzentrates mit 47 g demineralisiertem

EP 1 464 371 A1

Wasser, hergestellt. Der Schüttelzylinder wird nun 30 mal innerhalb von 10 Sekunden kräftig geschüttelt. 1 Minute nach Beendigung des Schüttelns wird die Höhe des gebildeten Schaumes abgelesen.

[0032] Die Prüfung erfolgte in nachstehenden am Markt erhältlichen Kühlschmierstoff-Konzentraten (KSS):

5 Kühlschmierstoffkonzentrat A:

Wassermischbarer KSS auf Basis von Mineralöl mit' sehr hohem Emulgatoranteil der Firma Oemeta.

10 Kühlschmierstoffkonzentrat B:

Wassermischbarer halbsynthetischer KSS mit 25 % Wassergehalt der Firma Castrol.

Kühlschmierstoffkonzentrat C:

15 Wassermischbarer KSS auf Mineralölbasis der Firma Houghton.

20

25

30

35

40

45

50

55

KSS-Konzentrat	A			B			C		
	Prüfung ohne vorherige Lagerung des Konzentrates			Prüfung nach 4-wöchiger Lagerung des Konzentrates			Prüfung nach 4-wöchiger Lagerung des Konzentrates		
	ml			ml			ml		ml
ohne Zusatz	> 50			> 50			> 50		> 50
Emulsion 1	> 50			> 50			> 50		> 50
Emulsion 2	> 50			> 50			> 50		> 50
Emulsion 3	> 50			> 50			> 50		> 50
Entschäumer 1	> 50			6			> 50		> 50
Entschäumer 2	> 50			0			> 50		46
Entschäumer 3	> 50			25			> 50		> 50
Beispiel 1	2			0			3		1
Beispiel 2	6			0			6		1
Beispiel 3	3			0			5		4
Beispiel 4	4			0			4		1
Beispiel 5	6			0			7		2
Beispiel 6	5			0			6		4
Beispiel 7	1			0			3		0
Beispiel 8	3			0			4		1
Beispiel 9	3			0			3		3

Patentansprüche

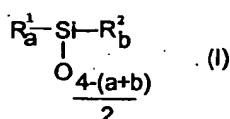
1. Wässrige Entschäumeremulsion, enthaltend

A) mindestens einen entschäumenden Wirkstoff und gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, die zur Verbesserung der entschäumenden Wirkung

B) Organopolysiloxanverbindungen mit einer Viskosität der Siloxane von $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas als wässrige O/W-Emulsion enthalten.

2. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Teilchengröße der diskontinuierlichen Phase in Komponente B) im Bereich zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ liegt.

3. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Organopolysiloxanverbindungen in Komponente B) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



sind, worin

R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methylrest ist,
 R^2 die Bedeutung von R^3 , R^4 , R^5 hat, wobei

R^3 im Molekül gleich oder verschieden gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen sein können,

R^4 einer der Reste $-(\text{CH}_2)_c - (\text{AO})_d - \text{R}^7$ mit

A Ethylen-, Propylen-, i-Propylen-, Butylen-, Styrolrest und

c 2 oder 3;

d 1 bis 100;

R^7 H oder R^3 sein kann, mit der Maßgabe, dass R^4 nicht mehr als 10 % der Reste R^2 darstellt,

R^5 einer der Reste R^1 , $-\text{OH}$, $-\text{OC}_{1-4}$, Arylrest, Styrolrest sein kann,

a einen beliebigen Wert von 1 bis ca. 2,

b einen beliebigen Wert von 0 bis 1 annehmen kann, mit der Maßgabe, dass die Viskosität der Verbindungen $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas beträgt.

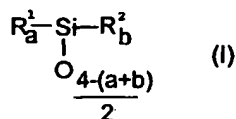
4. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Organopolysiloxanverbindungen in Komponente B) vernetzte, gummielastische oder elastomere Polymere sind.

5. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Organopolysiloxanverbindungen in Komponente B) Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind, in denen R^3 Alkylreste mit 5 bis 20 C-Atomen sind und in denen gegebenenfalls bis zu 5 % der R^3 -Alkylreste durch OH-Gruppen ersetzt sind.

6. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Organopolysiloxanverbindungen in Komponente B) Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind, in denen a zwischen 1,5 und ca. 2 liegt.

7. Wässrige Entschäumeremulsion, gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Organopolysiloxanverbindungen in Komponente B) Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind, in denen $b < 0,5$, insbesondere $b < 0,1$ ist.

8. Mittel zur Verstärkung von Entschäumungsformulierungen, enthaltend als Komponente B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

R¹ ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methylrest ist,
R² die Bedeutung von R³, R⁴, R⁵ hat, wobei

R³ im Molekül gleich oder verschieden gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls Mehrfachbindungen, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen sein können,

R⁴ einer der Reste - (CH₂)_c- (AO)_d-R⁷ mit

A Ethylen-, Propylen-, i-Propylen-, Butylen-, Styrolrest und

c 2 oder 3;

d 1 bis 100;

R⁷ H oder R³ sein kann, mit der Maßgabe, dass R⁴ nicht mehr als 10 % der Reste R² darstellt,

R⁵ einer der Reste R¹, -OH, -OC₁₋₄, Arylrest, Styrolrest sein kann,

a einen beliebigen Wert von 1 bis ca. 2,

b einen beliebigen Wert von 0 bis 1 annehmen kann, mit der Maßgabe, dass die Viskosität der Verbindungen $\geq 1 \cdot 10^6$ mPas beträgt.

9. Mittel zur Verstärkung von Entschäumungsformulierungen gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Komponente B) in Form ihrer ca. 50 %igen wässrigen Konzentrate, in denen die mittlere Teilchengröße der diskontinuierlichen Phase im Bereich zwischen 0,1 µm und 10 µm liegt, vorliegen und verwendet werden.

10. Verwendung der wässrigen Entschäumerformulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Entschäumung von wässrigen Kühlschmierstoffen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 6774

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 761 724 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 12. März 1997 (1997-03-12) * Spalte 11, Zeile 45 - Zeile 49 * * Spalte 11, Zeile 10 - Zeile 12 * * Spalte 9, Zeile 53 - Zeile 58 * * Spalte 8, Zeile 36 - Spalte 9, Zeile 13 * * Spalte 10, Zeile 1 - Zeile 5 *	1-4,6-9	B01D19/04 C10M171/00 C10M173/00
X	EP 0 285 391 A (TORAY SILICONE CO) 5. Oktober 1988 (1988-10-05) * das ganze Dokument *	1,4	
D,X	EP 0 771 629 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 7. Mai 1997 (1997-05-07) * Spalte 4, Zeile 22 - Zeile 50 * * Spalte 5, Zeile 30 - Zeile 37 * * Spalte 5, Zeile 43 - Zeile 45 * * Spalte 6, Zeile 4 *	1-4,6-9	
X	DE 197 31 615 A (GEN ELECTRIC) 5. Februar 1998 (1998-02-05) * Seite 4, Zeile 2 - Zeile 3 * * Seite 3, Zeile 64 - Zeile 67 *	1,3,5-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B01D C10M
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 11, 30. September 1999 (1999-09-30) & JP 11 148012 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 2. Juni 1999 (1999-06-02) * Zusammenfassung *	1,3,6-8	
X	EP 0 442 098 A (WACKER CHEMIE GMBH) 21. August 1991 (1991-08-21) * Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 45 * * Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 15 *	1-3,6-9	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 2. Juli 2004	Prüfer Hilgenga, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 03 02 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 04 00 6774

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, A	US 4 814 376 A (OKADA FUMIO ET AL) 21. März 1989 (1989-03-21) * Spalte 7, Zeile 26 - Zeile 27 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 2. Juli 2004	Prüfer Hilgenga, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 6774

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0761724 A	12-03-1997	JP 9067442 A	11-03-1997
		JP 9067443 A	11-03-1997
		CA 2184341 A1	01-03-1997
		DE 69609462 D1	31-08-2000
		DE 69609462 T2	29-03-2001
		EP 0761724 A2	12-03-1997
		ES 2150638 T3	01-12-2000
		US 5741850 A	21-04-1998
EP 0285391 A	05-10-1988	JP 1959592 C	10-08-1995
		JP 6092540 B	16-11-1994
		JP 63245466 A	12-10-1988
		JP 63265924 A	02-11-1988
		CA 1319217 C	15-06-1993
		DE 3878475 D1	25-03-1993
		DE 3878475 T2	24-06-1993
		EP 0285391 A2	05-10-1988
		US 5110865 A	05-05-1992
EP 0771629 A	07-05-1997	JP 9124797 A	13-05-1997
		BR 9605395 A	28-07-1998
		CA 2189196 A1	02-05-1997
		EP 0771629 A1	07-05-1997
		US 5942574 A	24-08-1999
		US 5806975 A	15-09-1998
DE 19731615 A	05-02-1998	DE 19731615 A1	05-02-1998
		FR 2751889 A1	06-02-1998
		GB 2315757 A ,B	11-02-1998
		JP 10113552 A	06-05-1998
JP 11148012 A	02-06-1999	KEINE	
EP 0442098 A	21-08-1991	DE 4004946 A1	22-08-1991
		AT 138960 T	15-06-1996
		AU 631967 B2	10-12-1992
		AU 7106991 A	22-08-1991
		BR 9100271 A	22-10-1991
		CA 2035178 A1	17-08-1991
		DE 59010359 D1	11-07-1996
		EP 0442098 A2	21-08-1991
		ES 2087117 T3	16-07-1996
		JP 4363329 A	16-12-1992
		KR 9506158 B1	09-06-1995
		US 5302657 A	12-04-1994

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 6774

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4814376 A	21-03-1989	JP 5082851 B	22-11-1993
		JP 63125530 A	28-05-1988
		KR 9400201 B1	12-01-1994
<hr/>			

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82